

<p>86-084455/13 A60 E12 V08 (A11) MITQ 24.07.84  MITSUBISHI DENKI KK *J6 1030-592-A  24.07.84-JP-152058 (12.02.86) C07f-15 C08b-37/16 C09b-49/06  H01s-03/20  Stable dithiolate complex cyclodextrin inclusion cpds. - used as  material of Q-switch, IR ray absorbent etc.  C86-035896</p>	<p>A(10-E, 12-E7, 12-E10) E(5-L2C, 5-N)</p>
<p>Novel dithiolate complex cyclodextrin inclusion cpd(s). are  prepd. by first dissolving dithiolate complex(es) and cyclo-  dextrin in a solvent which can dissolve both components, and  then distilling off the solvent(s).</p> <p><b>USE/ADVANTAGE</b>  Inclusion cpds. are <del>stable to light</del> polymn. initiator etc.  and so are useful as material to produce Q-switch, IR ray  absorbents etc..</p> <p><b>DETAILS</b>  Dithiolate complex may be sensitive to anti-oxidant, UV  light absorbents, THF, dichloroethane etc. causing decolour-  ation. A trace of polymn. initiator may cause decolouration  of dithiolate complex(es), but this can be avoided by prepar-  ing dithiolate complex(es) cyclodextrin inclusion cpd(s).</p>	<p><b>PREFERRED</b>  Typical dithiolate complex is pref. bis- 4-(dimethylamino)-  dithiobenzyl nickel (O)(BDN), bis-(dithiodiacetyl)platinum,  bis-(dithiocacetyl)nickel, bis-(4,4-dimethoxydithiobenzyl)plat-  inum, bis-(Dithiobenzyl)platinum etc.  Complex is dissolved in DMSO, N-methyl-2-pyrrolidone or  DMF with alpha-, beta-, or gamma-cyclodextrin, then solvent  (s) is distilled off to yield inclusion cpd(s).</p> <p><b>EXAMPLE</b>  Beta-Cyclodextrin (1 pt.) and BDN (0.01 pt.) were diss-  olved in DMSO (100 pts.) and this soln. was stirred for 3 hrs.  Then DMSO was distilled off with rotary evaporator, to  yield black inclusion cpd. (BDN beta-cyclodextrin).  (5ppW128JWDwgNo0/0).</p> <p style="text-align: right;">J61030592-A</p>

52. 61-30592; Feb. 12, 1986, PREPARATION OF DITHIOLATO COMPLEX-  
CYCLODEXTRIN INCLUSION COMPOUND; KIMIE ENMANJI, et al., C07F 15\*00; C08B  
37\*16; C09B 49\*06; H01S 3\*20

61-30592

L9: 39 of 49

61-30592

L9: 39 of 49

# ABSTRACT:

**PURPOSE:**To obtain the titled compound useful as dyestuff Q switch of  
neodymium laser, etc., ~~causing neither light fading~~ nor dark fading, by  
dissolving both a dithiolate complex and dextrin in a solvent to dissolve  
them, removing the solvent.

**CONSTITUTION:**A dithiolato complex such as bis.open bracket.4-  
(dimethylamino)dithiobenzyl.close bracket. nickel (O), etc. and cyclodextrin  
are dissolved in a solvent (e.g., DMF, etc.) to dissolve them. Then, usually  
the solution is stirred for a while, and the solvent is removed, to give the  
aimed compound.

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報(A) 昭61-30592

⑯ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 07 F 15/00  
C 08 B 37/16  
C 09 B 49/06  
H 01 S 3/20

識別記号

庁内整理番号

7327-4H  
7133-4C  
6785-4H  
6370-5F

⑰ 公開 昭和61年(1986)2月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑱ 発明の名称 ジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法

⑲ 特 願 昭59-152058

⑳ 出 願 昭59(1984)7月24日

㉑ 発 明 者 円 満 寺 公 衛 尼崎区塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内  
㉒ 発 明 者 山 口 裕 之 日立市森山町4丁目13番24号  
㉓ 発 明 者 江 藤 昌 平 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社材料研究所内  
㉔ 出 願 人 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号  
㉕ 代 理 人 弁理士 曾我 道照 外3名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

ジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) ジチオラト錯体とシクロデキストリンの両方とも溶かす溶媒に両者を溶かし、その後、溶媒を除去することを特徴とするジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

(2) ジチオラト錯体がビス(チ- (ジメチルアミノ) デチオベンジル) エプケル(4)である特許請求の範囲第1項記載のジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

### (発明の技術分野)

この発明はネオジムレーザーよりジャイアント・パルスを発振させる場合に用いる色素Qスイフタなどを使用するジチオラト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法に関する。

### (従来技術)

固体レーザーは光の指向性の良さ、単色性、単位面積当りのエネルギー密度の大きさなどの利点を持つため最近レーザー増速器、レーザーレーザ、色素レーザー増速光管、分光学用光管、レーザー加工機などにその使用範囲を拡大している。

固体レーザーはカセノンフラッシュランプ増速器による通常発振においてはその出力は数本〜数百本のスパイクになる不規則な波形をしている。レーザー増速器、レーザーレーザなどに用いるレーザー発振器は一本の立ち上りの速い、巾の狭い大きなピーク出力を生ずる必要がある。この目的で考えられたのがジャイアントパルス発振方式で、この方法を利用することによつてレーザー発振の開始を必要な時間まで抑えて増速レベルに電子を多数押し上げた状態で発振させ立ち上りの速い巾の狭い大きなピーク出力のレーザー出力を発生させることができる。このピーク出力を大きくしたパルスをジャイアントパルスと言う。このジャイアントパルス方式にはレーザー増速を制御するQスイフタが用いられる。Qスイフタには能動的Qスイフタと受動

的Qスイッチがあり、前者Kは回転プリズム、ケルセル、ポッケルセルがあり、後者はこの発明による色変Qスイッチのほかに収収薄膜がある。

固体レーザのうちネオジウムレーザは1.06μmと近赤外領域に発振波長を持ちルビーレーザと共に現在実用化されている固体レーザの中で重要な位置を占めている。

このネオジウムレーザの色変Qスイッチに用いられるジテオライト錯体系色素は極微量のラジカル発生剤（例えば過酸化物、ナトラヒドロフラン、ジクロロエタンなど）の存在下においても光退色もしくは暗退色する。溶剤からラジカル発生剤を完全に除去することは困難で、レーザに励起する時、漏れてくるフラッシュランプの光により空气中で光退色し、有効なパルス発振回数は約1000程度である。また暗条件下でも、加速劣化試験による推定では品質保証程度である60℃において約1-2年の寿命と推定された。更にプラスチック中にジテオライト錯体系色素を分散したプラスチックスイッチにおいてはポリマー中の過酸化物（

重合開始剤として用いられている）を除去することは困難で、このようなプラスチックQスイッチ（ポリメタクリル酸ブチルを分散媒としたもの）の推定寿命は室温で0.1年である。さらにポリビニルアルコールを分散媒としたものでは、プラスチックQスイッチ製作途中でジテオライト錯体は完全に分解してしまう。またジテオライト錯体は紫外線カットフィルターや農薬用フィルムなどに使用する紫外線吸収剤としても使われている。これらを使用する際にも耐光性が問題となり、紫外線吸収剤などの添加を行っていた。しかし、この方法も、退色の原因が高分子中に含まれる過酸化物によるものであるから、暗退色には有効でなかった。さらに紫外線吸収剤、酸化防止剤の中にはジテオライト錯体を還元して退色させてしまう性質をもつものもある。

#### 【発明の概要】

本発明者らはシクロデキストリンが包接化合物を造ることに着目し、ジテオライト錯体系色素をシクロデキストリンとの包接化合物に包換えることに

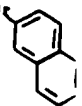
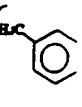
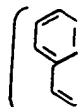
より上述の欠点を克服できることを見出した。こうして、この発明はジテオライト錯体とシクロデキストリンの両方を溶解する溶媒に両者を溶解することによりジテオライト錯体-デキストリン包接化合物を生成させることを特徴とするジテオライト錯体-シクロデキストリン包接化合物の製造方法に関する。上記包接化合物の構造については未だ明らかではないが、いづれにせよ、シクロデキストリンの環状性孔の中にジテオライト錯体の一価が包接され、脂溶性であるBDNが水溶性となる。この包接化合物がラジカルの攻撃に耐性をもつのはジテオライト錯体の少くとも一部がシクロデキストリンにより保護されるためであると考えられる。

第1図のaはビス(ロー(ジメチルアミノ)ジテオベンジル)エプテル(4(BDN)のトルエン溶液に150W/cm<sup>2</sup>の光強度の超高圧水銀灯光を照射した時の1100nmの波長に於ける光退色速度を示す。この反応速度定数は $k = 0.103 \text{分}^{-1}$ であつた。第1図のbはBDNシクロデキストリン包接化合物の水溶液に150W/cm<sup>2</sup>の光強度の超

高圧水銀灯光を照射した時の1100nmの波長に於ける光退色速度を示す。この反応速度定数は $k = 6.7 \times 10^{-2} \text{分}^{-1}$ であつた。このように包接化合物では1/3倍も安定であつた。またBDNのジメチルスルホキシド溶液を70℃に暖め、過硫酸アンモニウムを加えると1分間で完全に退色するにもかかわらずBDNとシクロデキストリンの包接化合物の水溶液に過硫酸アンモニウムを加えて30分間同温度に加熱しても1100nmの吸収はわずか10%程度減少するだけである。

本発明の方法によれば包接化合物はジテオライト錯体とシクロデキストリンの両方ともを溶かす溶媒に両者を溶解し、しばらく攪拌しておいてから、溶媒を除去すればよい。

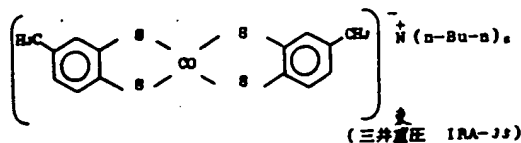
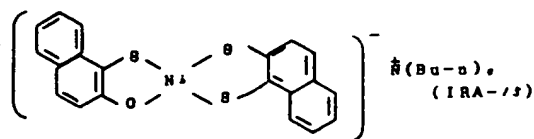
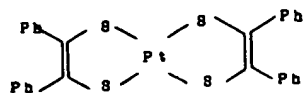
この方法の一実施例に用いられるジテオライト錯体としてはBDNのほか、ビス-(ジテオジアセチル)-プラチナ、ビス-(ジテオジアセチル)-ニッケル、ビス-(2,6-ジメチルシテオベンジル)-プラチナ、ビス-(ジテオベンジル)-プラチナおよび下記の構造式のものがある。



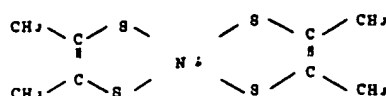
特開 61- 30592 (2)

る)を除去すること  
ナツクスイフタ  
収縮としたもの)  
ある。さらにポリ  
たものでは、ブラ  
ジチオライト錯体  
ジチオライト錯体  
薬用フィルムなど  
も使われている。  
が問題となり、紫  
いた。しかし、こ  
中に含まれる過酸  
退色には有効な  
酸化防止剤の中  
色させてしまう性

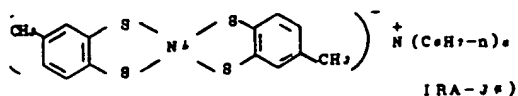
リンが包接化合物  
ト錯体系色素をシ  
物に使えることに



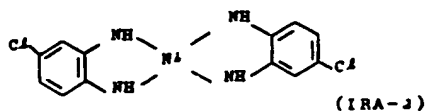
特開 61- 30592 (3)



(三井重圧 IRA-J6)



IRA-J6)

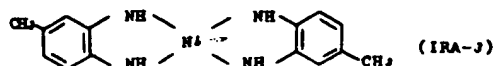


(IRA-J)

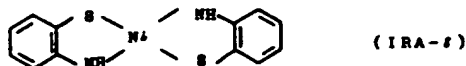
100nm の波長に  
反応速度定数は  
のように包接化合  
またBDNのジメチ  
酸、過硫酸アン  
に全く退色するも  
ストリンの包接化  
ウムを加えて20  
0nm の吸収はわず  
かる。

化合物はジチオラ  
4方ともを溶かす  
作しておいてから、

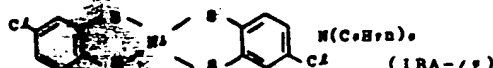
られるジチオラト錯  
- (ジチオジアセチ  
オジアセチル)-  
ジメチルジチオベ  
(ジチオベンジル)  
のものがある。



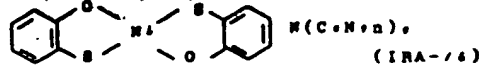
(IRA-J)



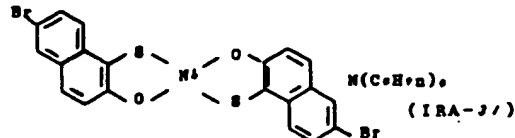
(IRA-f)



(IRA-11)



(IRA-14)



(IRA-11)

この方法の一つの実施例に用いられるシクログ  
ストリンとしてはα-, β-, γ-シクログ  
ストリンがあげられる。またα-シクログ  
ストリンのOHを-OCH<sub>3</sub>で置換したもの(トリメ  
-α-シクログストリン)も使用できる。なお、  
ジチオラト錯体、シクログストリンとも、各  
能に飽和まで溶かすことが望ましいが、包接して  
いないシクログストリンに対する包接化合物の  
割合を増すためにはこの限りではない。

この方法のジチオラト錯体、シクログストリン  
の両者を溶かす溶媒としてはジメチルスルホ  
キシド、N-メチル-γ-ピロリドン、ジメチルホ  
ルムアミドなどがあげられる。このジチオラト錯  
体-シクログストリン包接化合物をポリビニル  
アルコールなどの水溶性樹脂と共に水に溶解し乾  
燥することによって、光退色の少ない固体色素  
スイフタを得ることができる。

また、ジチオラト錯体-シクログストリン包  
接化合物を光電変換に用いることもできる。さら  
に、紫外線カットフィルターとしてカメラ用光

計に使用することもできる。農薬用シートとしても好ましい結果を与える。

#### 〔発明の実施例〕

以下発明の実施例を掲げてこの発明を更に詳細に説明する。

##### 実施例 1

1重量部のβ-シクロデkastリン(βCD)と0.01重量部のBDNを100重量部のジメチルスルホキシドに溶解し、電磁攪拌器で2時間攪拌する。このものをロータリーエバポレーターを用いてジメチルスルホキシドを蒸発させ、黒色の固体を得た。これに100重量部の水を加えて固体を溶解し10℃で3000×0で10分間通気処理してBDN-βCD包接化合物を含有する上澄液をとった。

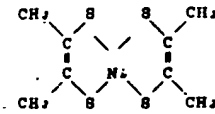
この上澄液は1100nmの吸光度が0.83であつた。これに130mW/cmの超高圧水銀灯光を30分間あてると吸光度は0.91であつた。上記上澄液を1/3に蒸留水で希釈し、1cmの石英セル中に入れ、Qスイフタとして第2図の構成のネオジム

レーザ発振装置(第3図中、1…反射ミラー、2…フラッシュランプ、3…ネオジム-YAG結晶、4…Qスイフタ、5…半反射ミラー)に挿入したところ、一万回の発振の後でも充分な発振があつた。

またこの溶液10重量部と10%ポリビニルアルコール溶液5重量部を混合して70mm<sup>2</sup>のアルミニウムシャーレーに入れ、90℃で乾燥すると0.13mm厚の固体色素Qスイフタ膜ができる。これを加速劣化試験をすると、保存寿命が実数で2.7年であると推定された。

##### 実施例 2

1重量部のα-シクロデkastリンと0.1重量部の下式の化合物(三井炭産IRA-J6)



を100重量部のジメチルスルホキシドに溶解し、電磁攪拌器で2時間攪拌する。このものをロータ

リーエバポレーターを用いてジメチルスルホキシドを蒸発させ、黒色の固体を得た。これに100重量部の水を加えて固体を溶解し、10℃で3000×0で10分間通気処理して上澄液を得た。これに過硫酸アンモニウム0.01重量部を加えて5分間90℃に保つても吸光度の変化はなかつた。この溶液30重量部と10%ポリビニルアルコール溶液5重量部を混合して70mm<sup>2</sup>のアルミニウムシャーレー中に入れ、90℃で乾燥すると0.13mm厚の紫外線吸収膜ができる。このものに130mW/cmの光を1時間照射しても吸光度に変化はなかつた。

##### 参考例 1

0.0004重量部のBDNを100重量部のトルエンに溶解する。このものを1060nmにおける吸光度は0.31であつた。これを第1図のネオジムレーザに挿入し、発振させると2000回の発振パルス出力が50%に低下した。またこのものに130mW/cmの光を30分間、照射すると、吸光度は0.03になつた。

##### 参考例 2

0.005重量部のBDNと10重量部のポリメタクリル酸ローブタールを100重量部のトルエンに溶解し、これを3mm厚のポリメタクリル板メタルの板に最終厚さ100nmになるようにドクターブレードで塗布し、乾燥する。このものの1060nmの透過率は90%であつた。これを加速劣化試験すると実数で約0.18年の保存寿命であつた。

#### 〔発明の効果〕

本発明のジテオライト結晶-シクロデkastリン包接化合物をポリビニルアルコールなどの水溶性樹脂と共に水に溶解し乾燥することによつて、光透過の少ない固体色素Qスイフタを得ることができる。また、ジテオライト結晶-シクロデkastリン包接化合物を光電変換に用いることもできる。農薬用シートとしても好ましい結果を与える。

#### 4 図面の簡単な説明

第1図はBDNに光を照射した時の1100nmの吸光度の減少を示す特性図であり、第2図はネオジムレーザ発振装置の概略構成図である。第3図

で図4は  
るBDN-  
母液の光  
第2図  
ンプ、2  
ナ、3…

代

1592(4)

ラー、  
A O 結晶、  
溶解した  
試がみつ

ビニルア  
のアルミ  
すると  
できる。こ  
装置で、

の、ノ 重量  
( )

に溶解し、  
のをロータ

ポリメタ  
ルエンに溶  
液メチルの  
ドクターブレ  
り 1060nm  
加速劣化試験  
にあった。

ロデキストリ  
などの水溶  
とによつて、  
を得ることが  
シクロデキス  
ることもでき  
結果を与える。

1100nm の  
第 1 図はネオ  
ある。第 1 図

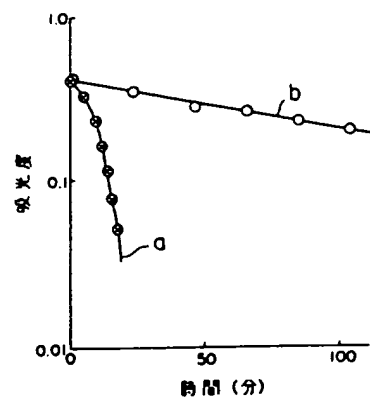
で強 a は BDN のトルエン溶液、b は本発明に於ける BDN-β-シクロデキストリン包接化合物の水溶液の光退色特性である。

第 2 図で、1…反射ミラー、2…フラッシュランプ、3…ネオジウム-Y A O 結晶、4…Q スイッチ、5…半反射ミラー。

代理人 曾 我 達 照



第 1 図



第 2 図

